

# Raman spectral studies on stereochemistry of cobalt(III) complexes with multidentate ligands

著者	Kawamoto Tatsuya
内容記述	Thesis--University of Tsukuba, D.Sc.(A), no. 537, 1988. 3. 25
発行年	1988
URL	<a href="http://hdl.handle.net/2241/4810">http://hdl.handle.net/2241/4810</a>

氏 名 (本 籍)	川 本 達 也 (山口県)		
学 位 の 種 類	理 学 博 士		
学 位 記 番 号	博 甲 第 537 号		
学 位 授 与 年 月 日	昭和63年 3 月25日		
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第 5 条第 1 項該当		
審 査 研 究 科	化学研究科		
学 位 論 文 題 目	Raman Spectral Studies on Stereochemistry of Cobalt (Ⅲ) Complexes with Multidentate Ligands (ラマンスペクトルによる多座配位子を配位したコバルト (Ⅲ) 錯体の立体化学的 研究)		
主 査	筑波大学教授	理学博士	日 高 人 才
副 査	筑波大学教授	理学博士	池 田 長 生
副 査	筑波大学教授	理学博士	河 嶋 拓 治
副 査	筑波大学教授	理学博士	菊 池 修
副 査	筑波大学助教授	理学博士	永 長 久 彦

## 論 文 の 要 旨

本論文は、アミノカルボン酸、ジアミンから成る対称及び非対称 2 座, 3 座, 4 座配位子を配位した複雑な構造の八面体型金属錯体を系統的に合成し, それらの骨格振動領域のラマンスペクトルを測定, 錯体の立体化学的特徴との関連性を考察するとともに, ラマンスペクトルによる幾何異性体の構造決定に関する基礎的問題を検討し, その成果をまとめたものである。

第 1 章の序論, 第 2 章の錯体の幾何異性体の構造, 基準振動の理論及びその計算法に関する記述に引続き, 第 3 章ではアミノカルボン酸やジアミン等対称, 非対称 2 座, 3 座, 4 座配位子, さらに含硫有機多座配位子を配位した Co (Ⅲ) 錯体の合成及び異性体分離, それらのラマンスペクトルの測定法について述べている。さらに第 4 章では, 第 2 章で記述した方法によって実際に計算した tris (ethylenediamine) Co (Ⅲ) 錯体と tris (trimethylenediamine) Co (Ⅲ) 錯体の基準振動解析の結果から, その他多くの錯体の基準となる tris (ethylenediamine) Co (Ⅲ) 錯体のラマンバンドの明確な帰属を示している。

第 5 章ではまず, ラマンスペクトルは可視・紫外吸収, 核磁気共鳴などのスペクトルと比較して, 錯体の立体化学を研究する上で錯体の構造を敏感に反映する骨格振動領域での測定が容易であることについて述べ, 次に錯体の実測ラマンスペクトルとその構造との関連性について述べている。2

座配位子を配位した錯体のラマンスペクトルは、高波数側から全対称伸縮振動、非全対称伸縮振動、変角振動、キレート環に関する振動と4つの振動モードに分類し得ること、また配位原子の配置がラマンスペクトルに大きく影響し、さらに配位により6員キレート環を形成した錯体は5員キレート環を形成した錯体の場合に比べその conformation の複雑さのために、全対称伸縮振動領域にバンド数の増加が認められることを明らかにした。直鎖状3座配位子を配位した錯体では、 $400\text{cm}^{-1}$  付近に breathing mode と帰属した“markar band”とみなしうるバンドが認められ、5つの振動モードに分けられる。そしてキレート環の配置の違いに関するfacial型異性体とmeridional型異性体は、両者のひずみの相違による異なったスペクトル特性を特に伸縮振動領域で示す。さらに2種類のfacial型異性体(symmetrical facial型とunsymmetrical facial型)は $300\text{cm}^{-1}$ 付近で明瞭な差異を示す。また、異なった配位子であっても配位原子の組合せが同じであれば、sym-fac型異性体どうし、あるいはunsym-fac型異性体どうしで極めて類似したスペクトルを示すことなど、キレート環の配置が強くスペクトル挙動に影響し、幾何異性体の構造、配置を敏感に反映し、構造決定の基礎となり得ることを明らかにした。4座配位子をもつ錯体は2座配位子錯体と同様、4つの振動モードに分類される。cis- $\alpha$ 型とcis- $\beta$ 型異性体は顕著に異なるスペクトルを示すが、これは2座配位子の相違によるスペクトル変化ではなく、4座配位子の配置がラマンスペクトル挙動に強く影響を与えているものであることを明らかにした。一方、配位原子として硫黄原子を含む有機配位子を配位した錯体についても、それらのラマンバンド位置の比較及び各バンドの偏光解消度の検討から、酸素原子や窒素原子のみによって配位形成されている錯体の場合と同様に取り換えることを明らかにした。枝分れ3座配位子をもつ錯体では $400\text{cm}^{-1}$ 付近に polarized バンドは認められず、直鎖状3座配位子を配位した錯体とは異なるものとして取り扱う必要があることを明らかにした。

## 審 査 の 要 旨

複雑な有機化合物を配位した八面体型金属錯体は、錯体の構造、立体配置とそれに基づく特徴的な性質の発現によって無機立体化学分野だけでなく、生物無機化学的にも注目されている。著者は立体化学的立場から複雑な有機配位子の立体配置解析の手段としてラマンスペクトルに着目、配位子の立体配置を系統的に変化させた多数の錯体を合成、その構造とスペクトル挙動との関係を明らかにしたものである。特に錯体の骨格振動領域のスペクトル挙動が中心金属回りのキレート環の配置の違いを大きく反映するという結果は、この種の錯体、異性体の構造決定の可能性を示したものとして高く評価されている。これらの成果は著者の独創的な実験計画と高度な実験解析によるものであり、無機立体化学における新しい分野の開拓に大きく貢献するものである。

よって、著者は理学博士の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。